

УДК 541.182.022:532.135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XIV. КРИВЫЕ ВЯЗКОСТИ В ПРИВЕДЕННЫХ КООРДИНАТАХ**

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
ул. Зеленая, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Приведенные координаты часто используют для линеаризации экспериментальных данных. Реологические данные аппроксимируются прямой линией на определённом интервале скоростей сдвига или напряжений сдвига. Приближенная форма обобщенного уравнения течения позволяет получить прямолинейную зависимость на интервале средних скоростей сдвига в корневых координатах $\eta^{1/2} - \tau^{1/2}$. Показана возможность линеаризации экспериментальных данных для расплавов полистирола, полипропилена, полиэтилена, раствора полимера, водной суспензии поливинилацетата.

Ключевые слова: дисперсные и полимерные системы, неньютоновское течение, обобщенное уравнение течения, линеаризация, приведенные координаты.

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XIV. VISCOSITY CURVES IN REDUCED COORDINATES**

Moscow State Region Socio-Humanitarian Institute
Zelenaya Str., 30, 140411 Kolomna, Moscow Region, Russia
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Reduced coordinates are often used for experimental data linearization. Rheological data are approximated by a straight line on a certain range of shear rate or shear stress. Approximate form of generalized flow equation makes it possible to define linear dependence on the middle range in the root coordinates $\eta^{1/2} - \tau^{1/2}$. The possibility of linearization of the rheological data for molten polystyrene, polypropylene, polyethylene, a polymer solution, an aqueous suspension of polyvinyl acetate is shown.

Key words: dispersed and polymer systems, non-Newtonian flow, generalized flow equation, linearization, reduced coordinates.

Введение

Приведенные координаты обычно используют для линеаризации экспериментальных реологических данных. Экспериментальные точки в таком случае аппроксимируются прямой на некотором интервале, что позволяет визуально оценить пригодность данного реологического уравнения и определить некоторые коэффициенты уравнения простым геометрическим способом.

Например, прямолинейная зависимость, полученная при использовании двойных логарифмических координат $\log \eta - \log \dot{\gamma}$ или $\log \tau - \log \dot{\gamma}$, позволяет использовать уравнение Оствальда (степенной закон) для описания участка кривой течения. Прямые в корневых координатах $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ позволяют оценить справедливость уравнения Кэссона. Прямолинейная зависимость в линейных координатах предполагает ньютоновское течение или идеальное пластичное течение Бингама.

В расплавах и растворах полимеров на большом интервале скоростей сдвига легко выделить участок ньютоновского течения при низких скоростях и участок псевдопластичного течения (сдвигового разжижения) при более высоких скоростях сдвига. Только небольшую часть кривой течения на участке высоких скоростей сдвига можно приближенно представить уравнением степенного закона (уравнением Оствальда). В рамках обобщенной модели течения возможна линеаризация экспериментальных данных в различных приведенных координатах.

1. Линеаризация экспериментальных данных в приведенных координатах с использованием обобщенного уравнения течения

Покажем, что линеаризация реологических данных возможна в приведенных координатах $\eta^{1/2} - \tau^{1/2}$ на участке средних скоростей сдвига.

Обобщенное уравнение течения [1, 2] легко представить в следующем виде

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}} = \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}} \quad (1)$$

где $\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}$, $\eta_{\infty}^{1/2} = \eta_c^{1/2}$.

Перепишем это уравнение в виде

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}} = \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}.$$

Если $\eta_{\infty}^{1/2} / \eta^{1/2}(0) \ll 1$, $\eta_{\infty}^{1/2} \ll \eta^{1/2}$, то получим

$$\frac{\eta^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}} \quad (2)$$

Приближенное уравнение (2) можно считать справедливым в области низких скоростей сдвига при достаточно малом соотношении $\eta_{\infty} / \eta(0)$. Из этого выражения легко получить приближенное уравнение (3), связывающее вязкость с напряжением сдвига:

$$\eta^{1/2} \approx \eta^{1/2}(0) - \frac{1}{\chi} \tau^{1/2}. \quad (3)$$

Обобщенное уравнение течения (1) можно также представить теоретической прямой в особых приведенных координатах $1/(\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2})$, $\dot{\gamma}^{1/2}$.

Для этого исходное уравнение

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \quad \text{преобразуем к виду}$$

$$\frac{1}{\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2}} = \frac{1}{\tau_c^{1/2}} \dot{\gamma}^{1/2} + \frac{\chi}{\tau_c^{1/2}}. \quad (4)$$

В приведенных координатах $(1/(\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2}), \dot{\gamma}^{1/2})$ теоретическая зависимость выражается прямой линией. С другой стороны, коэффициент $\eta_c^{1/2}$ необходимо определять дополнительно с помощью трехпараметрического обобщенного уравнения течения. Поэтому такие графики имеют вспомогательный характер, демонстрируя справедливость выбранного уравнения или отклонения от него.

При условии $\eta_c^{1/2} \ll \eta^{1/2}$ уравнение (4) можно представить в виде

$$\frac{1}{\eta^{1/2}} \approx \frac{1}{\tau_c^{1/2}} \dot{\gamma}^{1/2} + \frac{\chi}{\tau_c^{1/2}}. \quad (5)$$

Одновременно условия $\eta_{\infty}^{1/2} / \eta^{1/2}(0) \ll 1$ и $\eta_{\infty}^{1/2} \ll \eta^{1/2}$ выполняются в интервале средних значений скоростей сдвига в некоторых растворах и расплавах полимеров. Соответствующие графики приведены на рис. 1–6. Там же указаны работы, из которых взяты экспериментальные данные.

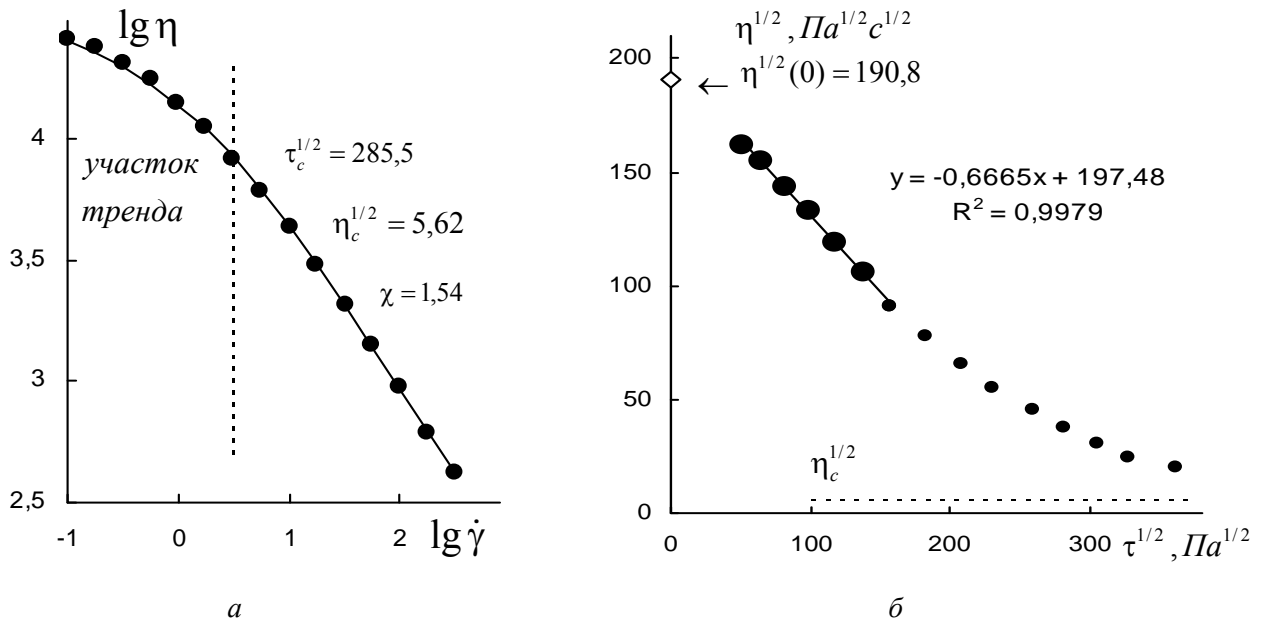


Рис. 1. Реологическое поведение расплава полистирола при 180 °С с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 2,61 \times 10^5$; $M_w/M_n = 2,5$): а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах, указаны значения коэффициентов; б – кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Горизонтальной пунктирной линией обозначена величина предельной вязкости. Данные из работы [3]

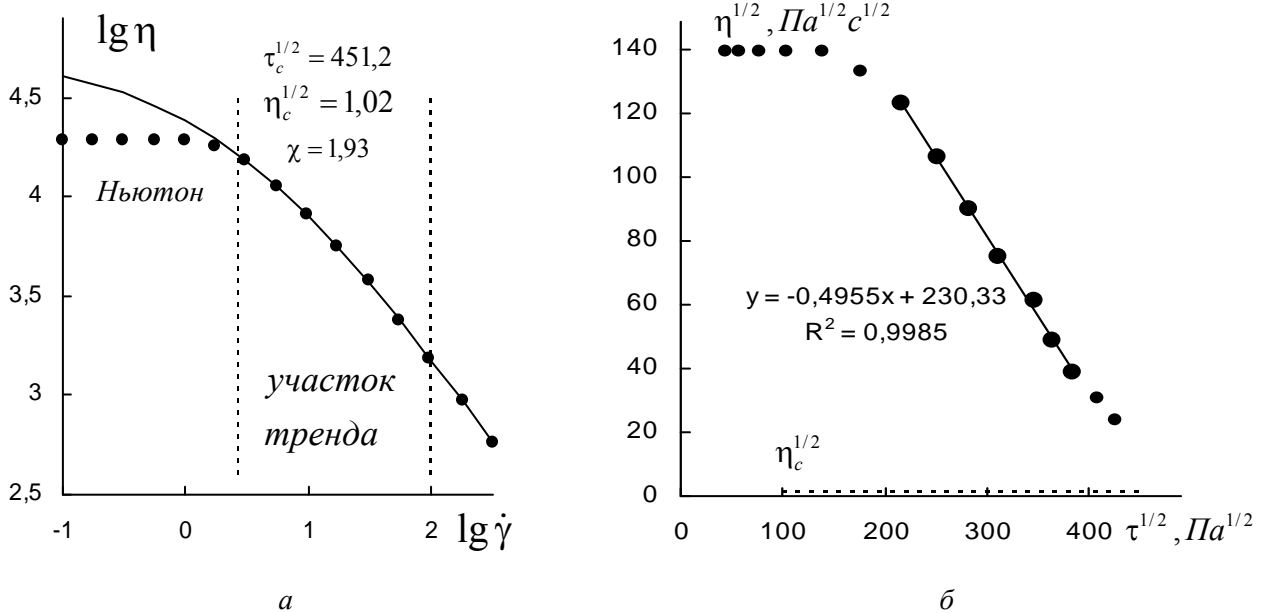


Рис. 2. Реологическое поведение расплава полистирола при 180 °С с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 1,60 \times 10^5$; $M_w/M_n \leq 1,10$): а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Значения коэффициентов в системе СИ. Из работы [3]

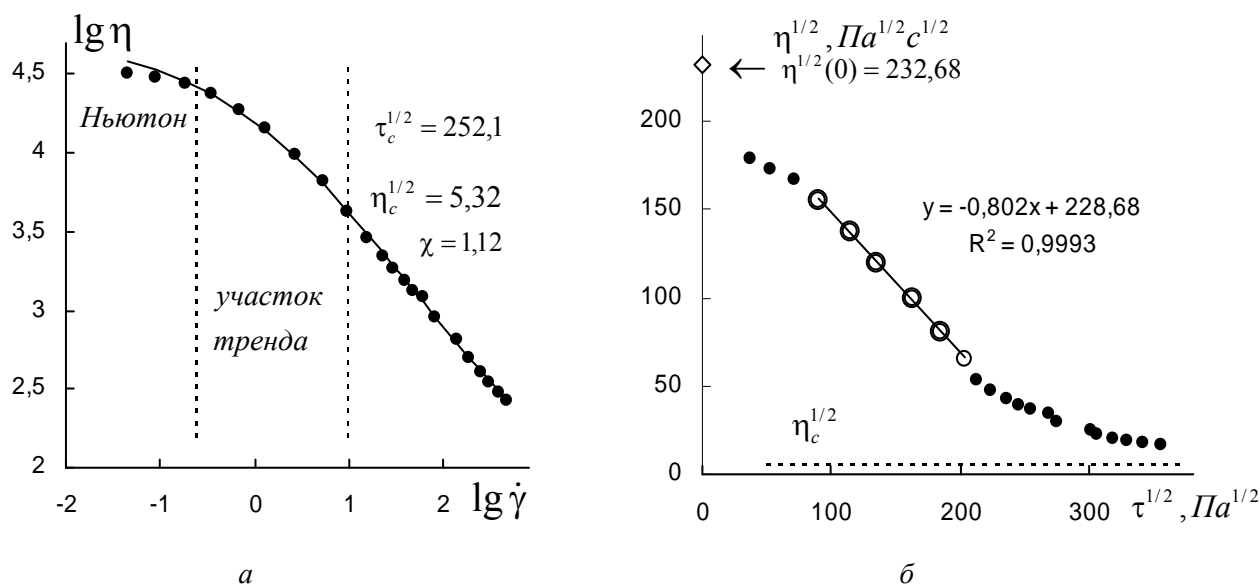


Рис. 3. Реологическое поведение расплава полипропилена при 200 °С:

a – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах, значения коэффициентов ОУТ в единицах СИ;
б – кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Отклонение точек от теоретической кривой при низких скоростях сдвига связано с переходом к ньютоновскому течению. Данные из работы [4]

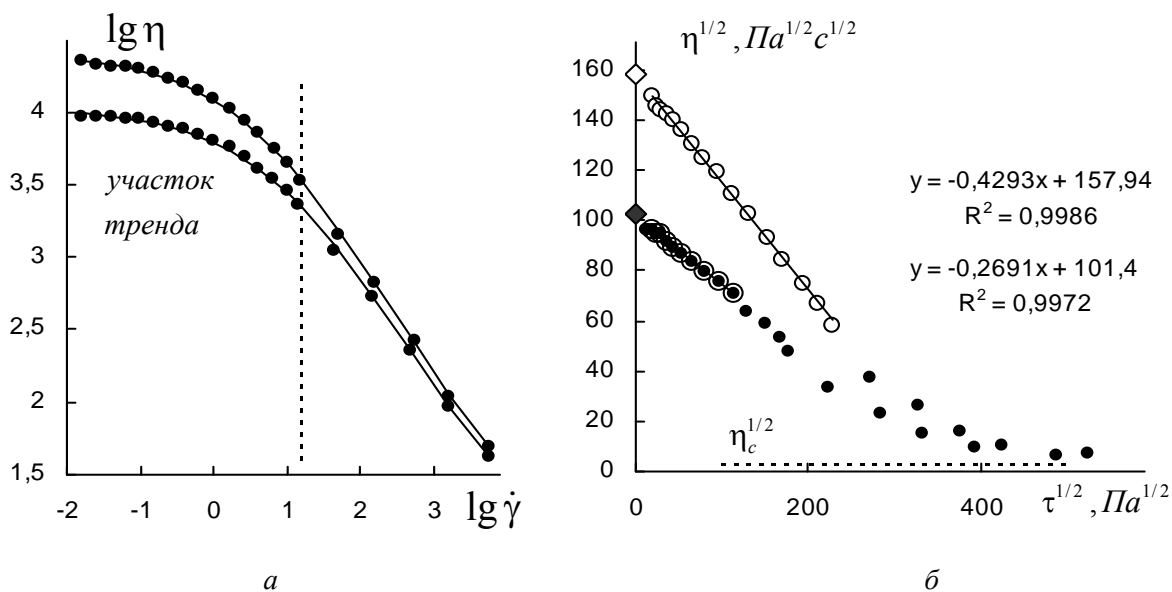


Рис. 4. Реологическое поведение двух образцов расплава полидисперсного полистирола PS2 и PS4 при 200 °С:
a – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда), ромбами на вертикальной оси показаны значения $\eta^{1/2}(0)$. Данные из работы [5]

Отметим, что на всех рисунках (а) сплошная линия соответствует расчету по обобщенному уравнению течения, а на рисунках (б) представляет собой линию тренда.

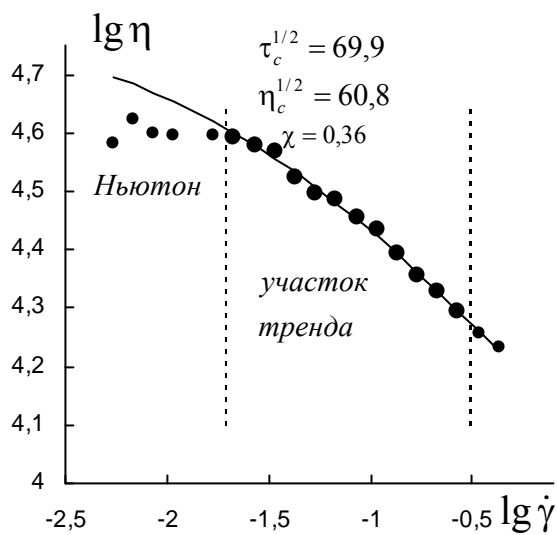
Предложенную методику обработки экспериментальных данных можно проверить, используя табличные значения из работы [6] (табл. 1).

Как следует из графиков (рис. 1–6, а), часть кривой вязкости при высоких скоростях сдвига

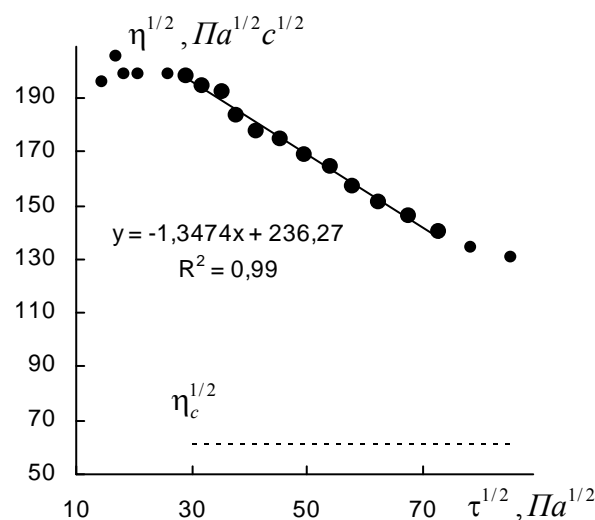
можно приближенно описать уравнением Оствальда (степенным законом), хотя это описание является чисто математическим приближением, не имеющим ясного физического смысла. Практически весь диапазон скоростей сдвига перекрывается обобщенным уравнением течения, за естественным исключением небольшого ньютоновского участка при низких скоростях сдвига.

Таблица 1. Экспериментальные данные для расплава полиэтилена низкой плотности при температуре 190 °С [6]

$\dot{\gamma}, c^{-1}$	τ, Pa	$\dot{\gamma}, c^{-1}$	τ, Pa	$\dot{\gamma}, c^{-1}$	τ, Pa
0,00539	206,6	0,0340	1254	0,170	3869
0,00677	284,7	0,0427	1431	0,214	4558
0,00854	338,4	0,0539	1696	0,270	5303
0,01075	424,4	0,0677	2067	0,340	6135
0,0170	672,3	0,0854	2438	0,427	7279
0,0214	839,1	0,1075	2915		
0,0270	1022	0,1350	3339		



а



б

Рис. 5. Реологическое поведение расплава полиэтилена низкой плотности при 190 °С: а — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; б — кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Данные из работы [6]

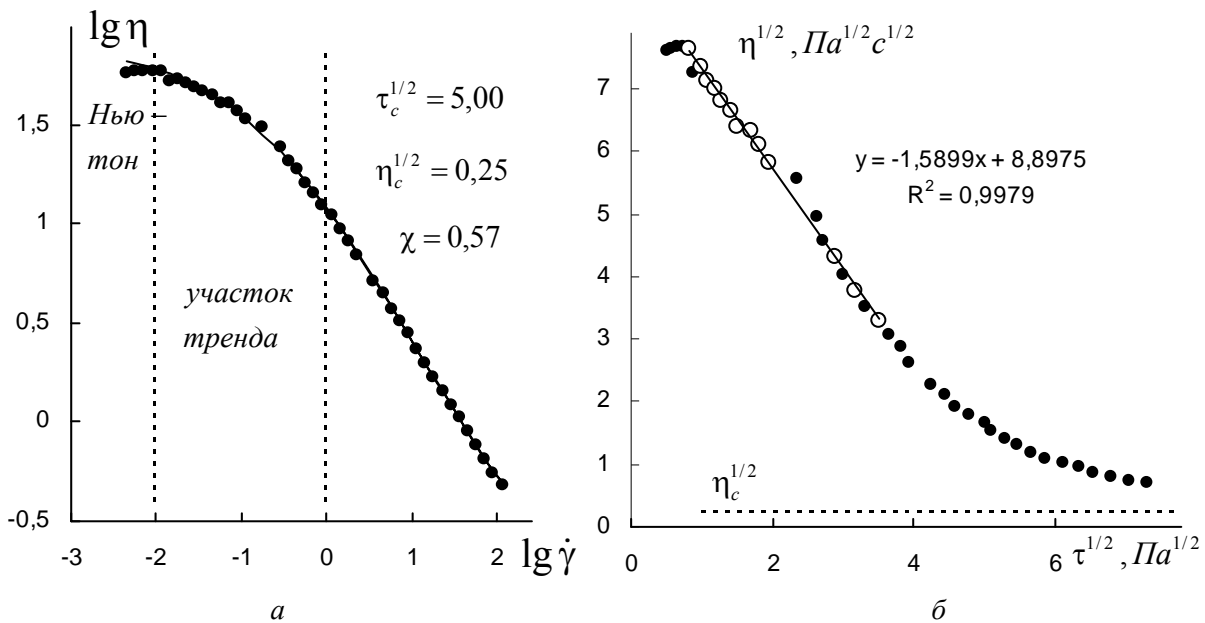


Рис. 6. Реологическое поведение 2 мас. % водного раствора полимера Seragan AP-30 при 285,5 К:
 а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах, указаны значения коэффициентов ОУТ в единицах СИ; б – кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Данные из работы [7]

Аналогичный подход справедлив для некоторых суспензий (рис. 7). Значения коэффициентов реологического уравнения,

полученные прямой аппроксимацией с помощью обобщенного уравнения течения и рассчитанные с помощью уравнения (3), представлены в табл. 2.

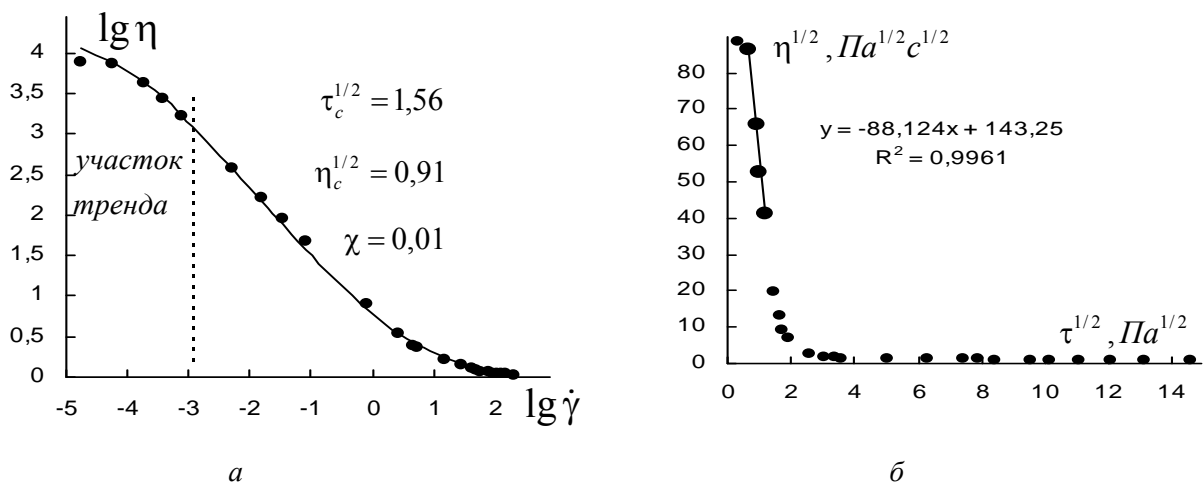
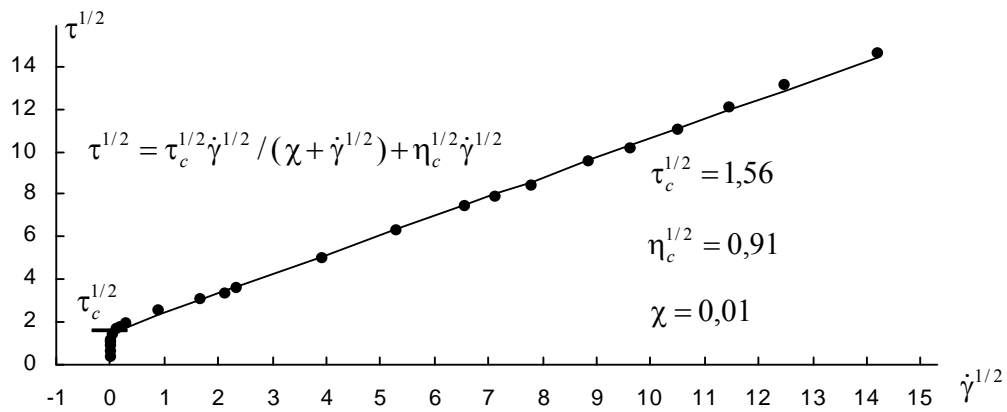


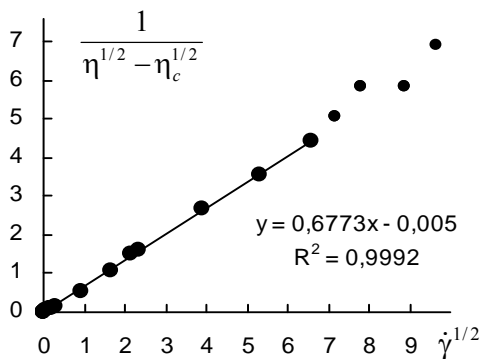
Рис. 7. Реологическое поведение суспензии поливинилацетата (латекс PVA):
 а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах, б – кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Данные из работы [8]

Таблица 2. Точные значения коэффициентов реологического уравнения, полученные аппроксимацией по обобщенному уравнению течения, и приближенные значения, полученные из уравнения прямой тренда $\eta^{1/2} \approx \eta^{1/2}(0) - (1/\chi)\tau^{1/2}$

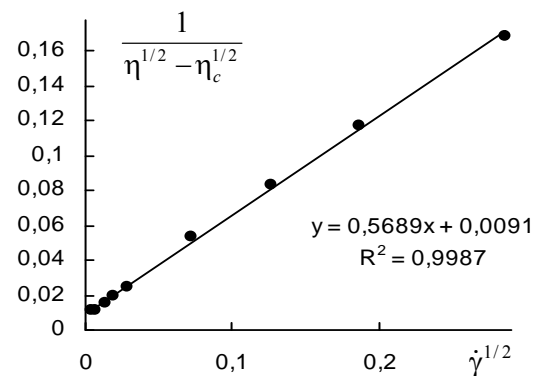
Система	Полистирол широкое ММР		Полистирол узкое ММР		Полипропилен 200 °С		Полистирол PS2					
	значения	точн.	приб.	точн.	приб.	точн.	приб.	точн.	приб.			
$\eta^{1/2}(0), (\text{Па с})^{1/2}$	190,8		197,5	234,8		230,3	232,6		228,7	158,3		157,9
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	1,54		1,50	1,93		2,02	1,11		1,25	2,19		2,33
$\eta_c^{1/2} (\text{Па с})^{1/2}$	5,62		0	1,02		0	5,32		0	2,56		0
$\eta^{1/2}(0)/\eta_c^{1/2}$	34		230		44		62					
Система	Полистирол PS4 M=242741		Полиэтилен 190 °С		Separan AP-30 2 мас. %		Латекс PVA					
	значения	точн.	приб.	точн.	приб.	точн.	приб.	точн.	приб.			
$\eta^{1/2}(0), (\text{Па с})^{1/2}$	102,4		101,4	256,2		236,3	9,1		8,9	149,1		143,3
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	3,15		3,72	0,36		0,74	0,57		0,63	0,011		0,011
$\eta_c^{1/2} (\text{Па с})^{1/2}$	2,48		0	60,8		0	0,25		0	0,906		0
$\eta^{1/2}(0)/\eta_c^{1/2}$	41		4,2		38		164					



а



б



в

Рис. 8. Реологическое поведение суспензии поливинилацетата (латекс PVA):

а – кривая вязкости в корневых координатах, б – кривая вязкости в приведенных координатах (уравнение 4), в – участок низких скоростей сдвига. Данные из работы [8]

Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что при больших значениях отношения $\eta^{1/2}(0)/\eta_c^{1/2}$ значения коэффициентов $\eta^{1/2}(0)$ и χ , полученные из приближенного уравнения, достаточно близки к точным значениям коэффициентов. Поэтому построение прямой в координатных осях $\eta^{1/2} - \tau^{1/2}$ и определение коэффициентов этой прямолинейной зависимости позволяют оценить два коэффициента реологического уравнения и более точно определить интервал для аппроксимации данных обобщенным уравнением течения.

Ранее было показано [9, 10], что представление экспериментальных реологических данных в разных координатных системах позволяет более полно описать и объяснить сложное реологическое поведение различных систем. Особенно наглядно такое представление, когда появляются прямолинейные участки кривых вязкости и кривых течения. Покажем здесь пример такого графического представления на примере суспензии поливинилацетата (рис. 8).

В корневых координатах $\dot{\gamma}^{1/2} - \tau^{1/2}$ прямая при высоких скоростях сдвига соответствует уравнению Кэссона, в других приведенных координатах прямые описываются уравнением (4). Использование приведенных координат наглядно демонстрирует пригодность обобщенного уравнения течения для описания псевдопластичного течения различных дисперсных и полимерных систем.

2. Классификация состояния течения дисперсных и полимерных систем и некоторые направления исследования

Развитие любого научного направления сопровождается введением и уточнением определений и наименований наблюдаемых явлений и эффектов. В рамках структурной модели течения можно уточнить некоторые понятия, относящиеся к сдвиговому стационарному течению.

Можно выделить некоторое реологическое состояние, которое описывается конкретным реологическим уравнением и обусловлено определенным состоянием структуры системы на определенном интервале скоростей сдвига.

1. Ньютоновское течение при предельно низкой концентрации дисперсной фазы или предельно низкой концентрации полимера в

растворе описывается реологическим уравнением $\tau = \eta_c \dot{\gamma}$, $\eta_c = const$.

2. Ньютоновское течение на участке низких скоростей сдвига, где исходные размеры агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул остаются постоянными при увеличении скорости сдвига вплоть до пороговой величины $\dot{\gamma}_x$, описывается реологическим уравнением $\tau = \eta_N \dot{\gamma}$, $\eta_N = const$.

3. Псевдопластичное течение обусловлено разрушением агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул с увеличением скорости сдвига и с увеличением напряжения сдвига под действием разрывающих гидродинамических сил. Агрегаты (ассоциаты) имеют конечные размеры при нулевой скорости сдвига. Режим течения описывается обобщенным уравнением течения $\eta^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (\dot{\gamma}^{1/2} + \chi) + \eta_c^{1/2}$.

4. Пластичное течение обусловлено разрушением агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул с увеличением скорости сдвига и с увеличением напряжения сдвига под действием разрывающих гидродинамических сил. Агрегаты (ассоциаты) образуют сплошную сетку при нулевой скорости сдвига. Режим течения описывается обобщенным уравнением течения при значении коэффициента $\chi = 0$, т. е. $\eta^{1/2} = \tau_c^{1/2} / \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2}$, что соответствует уравнению Кэссона.

5. Сдвиговое затвердевание (увеличение вязкости с увеличением скорости сдвига) наблюдается на интервале скоростей между двумя различными режимами течения и представляет собой переход от одного режима течения к другому при изменении условий на контактах частиц (в результате увеличения сцепления между частицами). Сосуществование объемов вещества с разной структурой и локальной вязкостью выражается в суперпозиции реологических уравнений соседних режимов течения.

6. Сдвиговое расслоение (скачкообразное увеличение скорости сдвига при минимальном увеличении напряжения сдвига) наблюдается на интервале скоростей между двумя различными режимами течения и представляет собой переход от одного режима к другому при изменении условий на контактах частиц или сцеплениях макромолекул. Сосуществование слоев вещества с разной структурой и локальной вязкостью выражается уравнением $\eta = \tau_{St} / \dot{\gamma}$, $\tau_{St} = const$.

7. Срыв течения (скачкообразное увеличение скорости сдвига) наблюдается при высоких скоростях сдвига в растворах и расплавах полимеров, выражается уравнением $\eta = \tau_{st} / \dot{\gamma}$, $\tau_{st} = const$, причем при увеличении величины $\dot{\gamma}$ значение вязкости приближается к величине η_c , которая характеризует систему с полностью разорванными связями между макромолекулами или частицами.

Срыв течения (или срыв потока) еще мало изучен, но его возможность должна учитываться при определении интервалов скорости сдвига, где присутствуют определенные режимы течения.

Также нуждается в дальнейшем исследовании явление скачкообразного увеличения напряжения сдвига при минимальном увеличении скорости сдвига. Вероятно, в этом случае также имеется сдвиговое расслоение и появляются слои с повышенной вязкостью. В целом изучение течения систем с переходным слоевым строением только начинается.

Неравновесное состояние течения характеризуется тиксотропными свойствами: значение вязкости изменяется с течением времени, и различаются кривые течения, полученные при увеличении скорости сдвига (напряжения сдвига) и при уменьшении скорости сдвига (напряжения сдвига). Уменьшение вязкости со временем и гистерезис кривых течения связаны с отклонением структуры системы от равновесного состояния. В рамках структурной модели течения все структурированные текущие системы должны обладать тиксотропными свойствами, поскольку разрушение и формирование агрегатов частиц (ассоциатов макромолекул) происходит за конечное время.

Применение структурной реологической модели к описанию неньютоновского течения является некоторой альтернативой традиционной теоретической реологии, основанной на идеях механики сплошных сред. В рамках структурного подхода легко понять сосуществование различных режимов течения на соседних интервалах скоростей сдвига и описать эти режимы реологическими уравнениями с минимальным количеством подгоночных коэффициентов.

Список литературы / References

1. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с. [Kirsanov E. A. Techenie dispersnykh i zhidkokristallicheskih sistem / ed. by N. V. Usol'tseva. Ivanovo: Ivan. State University, 2006. 232 p. (in Russian)].
2. Матвеевко В. Н., Кирсанов Е. А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52, № 4. С. 243–276. [Matveenko V. N., Kirsanov E. A. The viscosity and structure of dispersed systems // Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim. 2011. Vol. 66, № 4. P. 199–228.]
3. Hieber C. A., Chiang H. H. Some correlations involving the shear viscosity of polystyrene melts // Rheol. Acta. 1989. Vol. 28. P. 451–457.
4. Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки полимеров: пер. с англ. / под ред. Г. В. Виноградова и М. Л. Фридмана. М.: Химия, 1979. 368 с. [Han Chang Dae. Rheology in polymer processing. New York: Academic Press, 1976. 366 p.]
5. Nichetti D., Manas-Zloczower I. Viscosity model for polydisperse polymer melts // J. Rheol. 1980. Vol. 42, № 4. P. 951–969.
6. Boger D. V., Halmos A. L. Non-Newtonian Flow I – Characterization of Fluid Behavior // Modular Instruction Series. American Institute of Chemical Engineers, 1981. Module C2.1. P. 1–7
7. Chhabra R. P., Richardson J. F. Non-Newtonian Flow in the Process Industries. Fundamentals and Engineering Applications. Butterworth-Heinemann Linacre House, Oxford, 1999. 360 p.
8. Barnes H. A., Walters K. The yield stress myth? // Rheol. Acta. 1985. Vol. 24, № 4. P. 323–326.
9. Кирсанов Е. А. Предельные вязкости и предельное напряжение сдвига в течении структурированных систем // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 4. С. 16–25. [Kirsanov E. A. Predel'nye vyazkosti i predel'noe napryazhenie sdviga v techenii strukturirovannykh sistem (Limiting viscosities and shear pressure limit in flow of structured systems) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst & Appl. Russ. J.). 2009. Iss. 4. P. 16–25 (in Russian)].
10. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Место обобщенного уравнения течения среди других реологических уравнений // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4. С. 38–47. [Kirsanov E. A., Timoshin Yu. N. Mesto obobshchennogo uravneniya techeniya sredi drugikh reologicheskikh uravneniy (The place of generalized flow equation between other rheological equations) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst & Appl. Russ. J.). 2010. Iss. 4. P. 38–47 (in Russian)].

Поступила в редакцию 24.06.2014 г.